# Zur Kenntnis des Chinolin-ana-merkaptans und des o-Oxychinolin-ana-merkaptans.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

**FREIBURG IM BREISGAU**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VON

**EMIL WOLFF**

AUS

**MANNHEIM.**

FREIBURG IM BR.
SPEYER & KAERNER
Universitätsbuchhandlung.
1909.

Dekan:
**Prof. Dr. Neumann.**

Referent:
**Prof. Dr. Gattermann.**

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

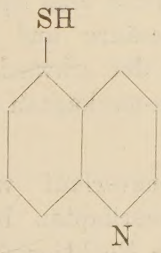
Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0054

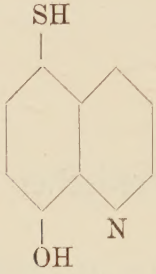
# Theoretischer Teil.

Bislang waren nur im Pyridinkern substituierte Chinolinmerkaptane bekannt, die von J. Roos[1] aus den Py-Oxy-chinolinen durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid erhalten worden waren. In gleicher Weise aus Bz-Oxychinolinen im Benzolkern substituierte Chinolinmerkaptane zu gewinnen, war nicht gelungen. Indessen fand Edinger[2] einen andern Weg, um von den Bz-Chinolinsulfosäuren ausgehend zu den Merkaptanen zu gelangen. So wurden bis jetzt von Edinger das Chinolin-o-merkaptan, das Chinolin-p-merkaptan, sowie einige Toluchinolinmerkaptane dargestellt. Im folgenden werden die Untersuchungen über Bz-Chinolinmerkaptane, deren Reaktionsfähigkeit und Derivate fortgesetzt, insbesondere durch Darstellung des Bz-Chinolin-ana-merkaptans




[1] B. B. 21, 619.
[2] B. B. 41, 937.

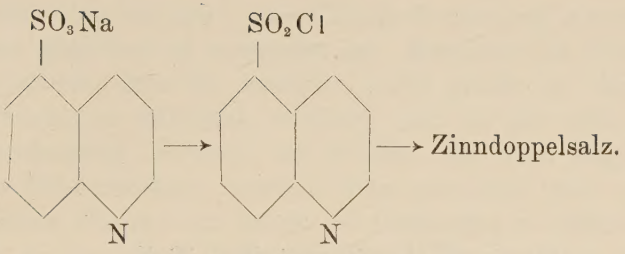
sowie des Bz-o-Oxy-Chinolin-ana-merkaptans

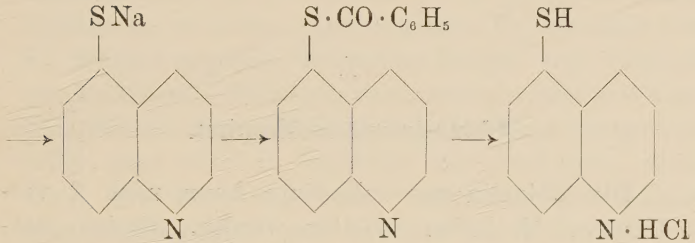


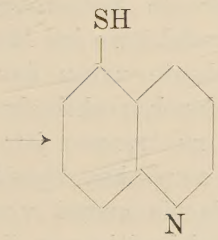

Die Darstellung des Chinolin-ana-merkaptans gestaltete sich nach dem von Edinger angegebenen Wege kurz folgendermassen:

Aus Bz-Chinolin-ana-sulfosaurem Natrium wurde mit Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid dargestellt, und dieses mit Zinnchlorür und Salzsäure zu einem schwerlöslichen Zinndoppelsalz des salzsauren Chinolinmerkaptans reduziert. Dieses Zinndoppelsalz konnte mit Natronlauge zerlegt werden; das in Lösung befindliche Chinolinnatriummerkaptid wurde durch Schütteln mit Benzoylchlorid in das entsprechende Benzoylderivat übergeführt. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren tritt eine Spaltung des Benzoylproduktes in Benzoesäure und salzsaures Chinolinmerkaptan ein. Aus der schwach alkalischen Lösung kann das Chinolin-ana-merkaptan mit Kohlensäure ausgefällt werden.

Dieser Reaktionsverlauf war auch für das o-Oxy-Chinolin-ana-merkaptan im wesentlichen derselbe; es sei hier die Reaktionsfolge der Darstellung des Chinolin-ana-merkaptans zur besseren Übersicht kurz skizziert.


SO3Na
SO2Cl
Zinndoppelsalz.
N
N


SNa
S·CO·C6H5
SH
N
N
N·HCl


SH
N

# Experimenteller Teil.

## I.

### Chinolin-ana-merkaptan.

Die Chinolin-ana-sulfosäure kann nach 2 verschiedenen Methoden erhalten werden. Erstens entsteht sie nach den Angaben von O. Fischer[1] und Riemerschmied durch direkte Sulfurierung von Chinolin mit rauchender Schwefelsäure bei 150—180°, jedoch nur in geringer Ausbeute neben der Orthosulfosäure, von welcher sie durch fraktionierte Kristallisation der Calciumsalze zu trennen ist. Besser aber wird sie nach der Skraup'schen Synthese aus Metanilsäure dargestellt, wie sie zuerst von Lellmann[2] und Lange und gleichzeitig von Lösche[3] erhalten wurde.

Letztere Methode wurde auch hier angewendet, da sie eine bessere Ausbeute und reinere Sulfosäure liefert.

Nach den Angaben von Lösche wurden 15 Teile Metanilsäure mit 30 Teilen entwässertem Glyzerin, 40 Teilen Pikrinsäure unter Rückflusskühlung im Luftbad 8 Stunden auf 110°—120° erhitzt. Lösche geht

---

[1] B. B. 15,1979. 16, 721. 20,731.

[2] B. B. 20. 1446.

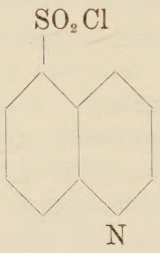
[3] Freiburger Dissertation von Paul Lösche. 1888

dabei sogar bis 150°, wobei leicht Verkohlung eintritt, was möglichst zu vermeiden ist. Besonders ist darauf zu achten, dass die Reaktion nicht gleich bei ihrem Eintritt zu stürmisch verläuft, und es hat sich als zweckmässig erwiesen, den Kolben, der nach Zugabe der Schwefelsäure ziemlich heiss geworden war, mit kleiner Flamme am Rande des Gemisches zu erhitzen, um so von einer Stelle ausgehend die Reaktion einzuleiten und sich von selbst durch die ganze Masse ausdehnen zu lassen. Der erkaltete Kolbeninhalt wird in Wasser gegossen und unter Zusatz von Tierkohle zur Beseitigung flüchtiger Verunreinigungen der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Reaktionsgemisch wird heiss filtriert, teilweise mit Ätzbaryt, zuletzt noch mit Baryumcarbonat vollständig neutralisiert, vom Baryumsulfat getrennt und die dunkelbraun gefärbte Lösung längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Das Baryumsalz der Sulfosäure wird darauf mit verdünnter Schwefelsäure in Sulfosäure und Baryumsulfat zerlegt. Der geringste Überschuss von Schwefelsäure lässt die Sulfosäure beim Eindampfen vollständig verkohlen. Nach dem Abfiltrieren des Baryumsulfats und nach wiederholtem Kochen mit Tierkohle wird die Lösung bis zur Bildung von Kristallen eingedampft, die sich nach längerem Stehen in der Kälte reichlich abscheiden. Es wurde so eine Sulfosäure in schwach gelb gefärbten Kristallen in einer Ausbeute von 8 bis 10 g entsprechend 50 bis 60 % der Theorie erhalten. Es lag im Interesse der Ausbeute, nicht von grösseren Mengen auszugehen, obwohl die Reaktion dadurch sehr oft wiederholt werden musste.

Da bei der Anwendung der Skraup'schen Reaktion auf Metanilsäure der Theorie nach 2 isomere Chinolinsulfosäuren, nämlich Meta- und Ana-Säure nebeneinander entstehen könnten, so ist noch festzustellen, dass die hier verwandte Säure tatsächlich nur Ana-

Sulfosäure war. Wie O. Fischer[1] berichtet, wurde die in Frage stehende Sulfosäure mittels Cyankalium und Verseifen des entstehenden Nitrils in eine Chinolincarbonsäure verwandelt, welche nach Versuchen von van Loo und O. Fischer, Skraup, Lellmann und Alt[2] die COOH-Gruppe in Ana-Stellung besitzt. Demnach kann für die Sulfogruppe nur die Ana-Stellung in Betracht kommen.

**Sulfochlorid.**




Zur Gewinnung des Sulfochlorids erwies sich die Säure selbst nicht so reaktionsfähig wie ihr Natriumsalz, das durch Neutralisieren der Säure mit Natronlauge und Eindampfen der Lösung gewonnen wurde. Es muss vor seiner Verarbeitung bei 130° getrocknet werden.

Phosphorpentachlorid wird in gleichen molekularen Mengen mit dem sulfosauren Natrium gut verrieben und im Ölbad langsam auf 120—130° erhizt, wobei Phosphoroxychlorid besonders beim Durchleiten trockener Kohlensäure reichlich überdestilliert. Der Eintritt der Reaktion hängt dabei sehr von der Qualität des sulfosauren Natriums ab, das, falls es gut gereinigt ist, schon bei 25—30° so stürmisch reagiert, dass

[1] B. B. 20, 731.
[2] Ann. 237, 318.

starke Erwärmung und Überdestillieren von Phosphoroxychlorid stattfindet. Die zusammengesinterte Masse lässt man erkalten. Zur Reinigung von Phosphorverbindungen wird sie mit Eiswasser in kleinen Portionen verrieben und schnell abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt und die gelbe ätherische Lösung über wasserfreiem Natriumacetat getrocknet. Beim raschen Verdunsten des Äthers im Exsiccator kristallisiert das Sulfochlorid in kleinen Nadeln aus und zeigt genau dieselben Eigenschaften, wie sie schon von Lösche angegeben sind. Nach kurzem Stehen hat es keinen Schmelzpunkt mehr, vielmehr zersetzt es sich erst gegen 320°. Mit Zinnchlorür und Salzsäure kann das Zinndoppelsalz nicht mehr erhalten werden. In Äther, Alkohol und Chloroform ist es nahezu unlöslich geworden, ebenso findet keine Amidbildung mehr statt. Ähnlich verhalten sich nach Angaben Lösche's die Chloride anderer Chinolinsulfosäuren.

Es soll späteren Untersuchungen überlassen werden, das auffällige Verhalten dieser Verbindungen aufzuklären. Übereinstimmend mit den Resultaten Lösche's wurden auch hier folgende Analysenwerte gefunden:

Analyse:

($C_9H_6O_2NSCl = 227$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2442 g | v = 12,6 ccm, t = 12°, b = 750 mm. |
| 0,2154 g | 0,1329 g AgCl. |
| | 0,2245 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N : 6,16 % | 6,01 % |
| Cl : 15,41 % | 15,26 % |
| S : 14,09 % | 14,31 %. |

**Sulfamid.**

Auch das Chinolin-ana-sulfamid, das aus dem unreinen Sulfochlorid durch Mischen mit Ammoniumcarbonat, schwaches Erwärmen, Ausziehen mit absolutem Alkohol im Soxhletapparat und Versetzen mit Wasser in der Hitze bis zur Trübung in schönen weissen Nadeln auskristallisierte, zeigte denselben Schmelzpunkt wie das von Lösche dargestellte Amid. Sein Schmelzpunkt liegt bei 173°.

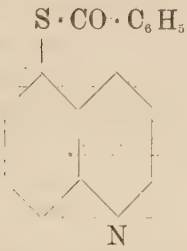
Bei der analytischen Untersuchung ergaben sich folgende Werte:

($C_9H_8O_2N_2S = 208$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,1610 g | v = 19,0 ccm, t = 15°, b = 754 mm. |
| 0,2317 g | 0,2573 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N : 13,46 % | 13,64 % |
| S : 15,38 % | 15,25 %. |

**Benzoyläther des Chinolinmerkaptans.**




Im weiteren Verlauf der Darstellung des Merkaptans wurde das rohe, gut ausgewaschene Sulfochlorid in konzentrierter Salzsäure möglichst vollständig gelöst. Das klare Filtrat lässt man langsam zu einer Auflösung von 3 Molekülen Zinnchlorür (auf 1 Molekül sulfosaures Natrium) in konzentrierter Salzsäure fliessen. Die Reaktion geht am zweckmässigsten unter Eiskühlung von statten, da die dabei auftretende Wärme recht erheblich ist und dabei leicht Schwefelwasserstoff entsteht, was als Zeichen einer Zersetzung anzusehen ist. Nach kurzer Zeit scheidet sich das gelbe Zinndoppelsalz des salzsauren Chinolinmerkaptans als voluminöse Masse ab und wird in guter Ausbeute gewonnen. Durch spätere Untersuchungen soll die genaue Konstitution dieses Zinndoppelsalzes aufgeklärt werden.

Dieses Salz wird mit heissem Wasser und überschüssiger Natronlauge im Mörser schnell verrieben, die dabei entstandene gelbe Lösung des Natriummerkaptids womöglich unter Luftabschluss schnell filtriert, da sich in alkalischer Lösung an der Luft leicht Disulfid bildet.

Zu der gelben Lösung wird nun unter Schütteln in Eiskälte so lange tropfenweise Benzoylchlorid zugesetzt, bis Entfärbung eintritt. Das Benzoylprodukt

scheidet sich anfangs in halb öligem Zustand ab infolge anhaftender Reste von Benzoylchlorid, die jedoch durch kurzes Stehenlassen in der schwach alkalischen Lösung beseitigt werden. Der Benzoyläther des Chinolinmerkaptans wurde durch öfteres Umkristallisieren aus Alkohol rein und kristallin in Nadeln vom Schmelzpunkt 85° erhalten. Auch aus Eisessig kristallisiert er in langen weissen Nadeln.

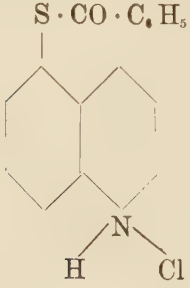
Analyse:

($C_{16}H_{11}ONS = 265$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2638 g | 0,7023 g $CO_2$<br>0,1045 g $H_2O$. |
| 0,2399 g | v = 11,5 ccm, t = 19°, b = 746 mm. |
| 0,1957 g | 0,1708 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C : 72,45 % | 72,61 % |
| H : 4,15 % | 4,43 % |
| N : 5,28 % | 5,38 % |
| S : 12,07 % | 11,98 %. |

**Salzsaures Benzoylderivat.**



Aus dem kristallisierten Benzoylprodukt wurde das salzsaure Salz leicht erhalten durch Übergiessen mit wenig konzentrierter Salzsäure, wobei sich ein geringer Farbenumschlag bemerkbar macht. Das Salz löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, woraus es in weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 198° bis 200° kristallisiert. Beim Auflösen des Salzes in verdünnter Salzsäure darf nur kurz erwärmt werden, da sonst Spaltung in Merkaptan und Benzoesäure stattfindet. Durch Alkalien wird die angelagerte Salzsäure leicht wieder abgespalten.

Analyse:

($C_{16}H_{12}ONSCl = 301{,}5$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2137 g | 0,1005 g AgCl. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl : 11,77% | 11,63%. |

**Das Merkaptan.**

$+ 2H_2O$

Durch Spaltung der Benzoylverbindung lässt sich das Merkaptan selbst gewinnen. Das Benzoylprodukt wurde jeweils in kleinen Mengen (5—8 g) am Rück-

flusskühler mit einer 20prozentigen Salzsäure 1 bis 2 Stunden erhitzt, wobei sich während der Reaktion im Kühler und beim Erkalten im Kolben reichliche Mengen von Benzoesäure abscheiden. Die gelbrote Lösung des salzsauren Merkaptans wird schnell abgesaugt und aus ihr kann durch sorgfältige Neutralisation mit Natronlauge unter Eiskühlung das Merkaptan gewonnen werden. Besser jedoch wird die saure Lösung in der Kälte schwach alkalisch gemacht, eine geringe Menge schon entstandenen Disulfids schnell abfiltriert und durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Neutralisation das Merkaptan in schönen, roten Nadeln ausgefällt. Um eine möglichst gute Ausbeute an Merkaptan zu erhalten, darf das Einleiten von Kohlensäure nicht zu früh unterbrochen werden und findet am besten unter Kühlung statt. Als beste Ausbeute konnten so aus 8 g Benzoylprodukt 4 g Merkaptan erhalten werden, was einer Ausbeute von 65 % entspricht. Schnell abgesaugt und auf Tonteller gestrichen, kann es im evacuierten Kohlensäureexsiccator längere Zeit aufbewahrt werden, ohne sich zu oxydieren; auch an der Luft ist es in trockenem Zustande verhältnismässig beständig. Feucht und besonders in alkalischer Lösung oxydiert es sich sehr leicht zu Disulfid.

Das dunkelrote Merkaptan gibt im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure 1—2 Tage aufbewahrt 2 Moleküle Wasser ab und geht in eine hellbraun gefärbte Modifikation über, die sich in Aceton farblos löst, durch Spuren von Wasser jedoch wieder rot gefärbt wird.

Der Schmelzpunkt liegt bei 88–89°; durch Umkristallisieren aus Äther wurde es analysenrein erhalten.

Das Merkaptan löst sich leicht in verdünnten Säuren und Alkalien, ferner

in Alkohol sehr leicht, mit roter Farbe,
in Wasser weniger „ „ „ „

in Äther weniger leicht und farblos,
in Aceton leicht, schwach rot gefärbt,
in Schwefelkohlenstoff, leicht farblos,
in Chloroform „ „

Wasserbestimmung:

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2907 g | 0,0525 g $H_2O$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 18,27 % | $H_2O$ : 18,06 %. |

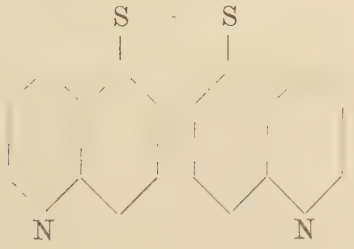
Zur Analyse wurde die hellbraune wasserfreie Modifikation verwendet und ergab folgende Resultate:

Analyse:
($C_9H_7NS = 161$.)

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2317 g | v = 16,9 ccm. t = 11°. b = 752 mm. |
| 0,1803 g | 0,2599 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N : 8,69 % | 8,56 % |
| S : 19,87 % | 19,79 % |

**Disulfid.**



Das Disulfid bildet sich schon beim Stehen an der Luft aus dem Merkaptan, wie es schon bei diesem näher beschrieben ist. Quantitativ wird es aus der alkalischen Lösung des Merkaptans durch Oxydation mit Ferricyankalium als flockiger Niederschlag erhalten. Das Disulfid wird abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Es kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Auch aus Eisessig kann es umkristallisiert werden. Es löst sich als Chinolinderivat leicht in Säuren auf. Durch längeres Kochen am Rückflußkühler mit Natronlauge und wenig Alkohol findet eine teilweise Rückbildung zu Merkaptan statt. Aus der filtrierten Lösung konnte durch Oxydation mit Ferricyankali wieder das ursprüngliche Disulfid erhalten werden, wodurch die Aufspaltung zu Merkaptan bewiesen ist.

Analyse:

($C_{18}H_{12}N_2S_2 = 320$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,1794 g | v = 14,0 ccm. t = 23°. b = 744 mm. |
| 0,1358 g | 0,1990 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N : 8,75% | 8,56% |
| S : 20,00% | 20,12% |

Die grösste Zahl der nunmehr folgenden Thioäther wurde aus dem Natriummerkaptid dargestellt, das vor jeder Reaktion aus abgewogenen Mengen des Merkaptans gewonnen wurde, indem man das in absolutem Alkohol gelöste Merkaptan mit der berechneten

Menge Natrium — gleichfalls in absolutem Alkohol gelöst — versetzte. Der Uebergang von Merkaptan in Natriummerkaptid ist gut sichtbar durch einen Farbenumschlag von intensivem Rot in ein helles Orange.

**Benzyläther des Chinolinmerkaptans.**

Lässt man Benzylchlorid in molekularen Mengen auf das eben beschriebene Natriummerkaptid einwirken, so tritt so leicht Reaktion ein, dass sich bereits in der Kälte beim Schütteln Chlornatrium abscheidet. Nach kurzem Erwärmen ist die Reaktion beendet. Vom Chlornatrium wird abfiltriert und die heisse alkoholische Lösung langsam mit kochendem Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf der Benzyläther beim Erkalten in gelb glänzenden Blättchen ausfällt. Er wird aus Alkohol kristallisiert erhalten vom Schmelzpunkt 95°.

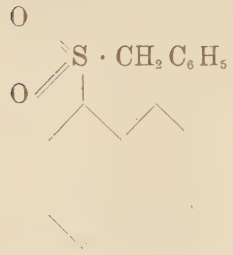
Analyse:

($C_{16}H_{13}NS$ = 251.)

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2654 g | 0,7425 g $CO_2$. |
| | 0,1267 g $H_2O$. |
| 0,1552 g | v = 8,1 ccm. t = 30°. b = 744 mm. |
| 0,2374 g | 0,2215 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C : 76,49 % | 76,30 % |
| H : 5,18 % | 5,34 % |
| N : 5,57 % | 5,51 % |
| S : 12,74 % | 12,81 %. |

**Benzylchinolylsulfon.**



Wie im allgemeinen Thioäther durch Oxydationsmittel leicht in Sulfone übergehen, so gelang es auch hier, aus dem Benzyläther des Merkaptans durch Oxydation mit Chromsäure das Sulfon zu erhalten. In der Chinolinreihe hatte schon Steuer[1] aus Benzyl-o-chinozylsulfid ein Sulfon dargestellt; in ganz ähnlicher Weise verlief die Reaktion auch hier.

Auf 3 Moleküle Thioäther werden zur Oxydation 4½ Moleküle Chromsäure angewandt. 1 g Benzyläther wird in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,6 g reiner Chromsäure in 12 ccm Eisessig in der Kälte tropfenweise versetzt, wobei sich anfangs ein brauner Niederschlag bildet, der sich nach kurzer Zeit wieder auflöst. Die Reaktion kann nach 30 stündigem Stehenlassen des Gemisches als beendet angesehen werden, indem die klare Lösung durch das gebildete Chromsesquioxyd tief grün gefärbt ist und

[1] Freiburger Dissertationen 1907/08.

das Sulfon durch Eisessig noch in Lösung gehalten wird. Zunächst wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, wodurch beim Erkalten der Lösung die Hauptmenge des Sulfons schon kristallin ausfällt. Ein kleinerer Teil kann noch durch Ausäthern des Filtrats erhalten werden. Das Sulfon ist in kaltem Wasser unlöslich, in der Hitze wird es leicht gelöst. Leicht löslich ist es in Eisessig und Alkohol; aus letzterem wird es in weissen Nadeln kristallisiert erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 120—121°.

Analyse:

($C_{16}H_{13}O_2NS = 283$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,1223 g | v = 5,7 ccm. t = 19°. b = 748 mm. |
| 0,1424 g | 0,1193 g $BaSO_4$. |
| Berechnet: | Gefunden: |
| N: 4,95% | 5,24% |
| S: 11,35% | 11,50% |

**Kondensation des Chinolinmerkaptans mit Monochloressigsäure.**

Aus dem Natriummerkaptid läßt sich mit der molekularen Menge Monochloressigsäure in absolut

alkoholischer Lösung eine Chinolylthioglykolsäure darstellen. Schon beim Zusammengießen der Lösungen in der Kälte entstand Chlornatrium, dessen Abscheidung nach einstündigem Kochen des Reaktionsgemisches unter gleichzeitigem Farbenumschlag der Lösung von rot in gelb vollkommen wurde. Das Chlornatrium wird in der Siedehitze abfiltriert, worauf sich beim Erkalten das Derivat in guter Ausbeute aus der Lösung abscheidet. Die Verbindung wird aus Eisessig, den man bis zur Opalescenz mit heißem Wasser versetzt, als Kristalle vom Schmelzpunkt 258° erhalten. Die gleichen Kristalle sind auch aus Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich sind, zu erhalten. Diese Chinolylthioglykolsäure zeigt als Chinolinderivat wie auch als Säure basische und saure Eigenschaften: sie löst sich leicht in Säuren und Alkalien.

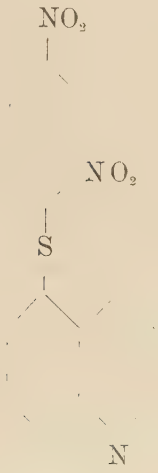
Analyse:

($C_{11}H_9O_2NS = 219$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,1424 g | v = 7,8 ccm. t = 16°. b = 746 mm. |
| 0,1580 g | 0,1696 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 6,39 % | 6,24 % |
| S: 14,61 % | 14,74 %. |

**Kondensation des Chinolinmerkaptans mit 1, 2, 4-Dinitrochlorbenzol.**




Gibt man zu einer Lösung des Natriummerkaptids in absolutem Alkohol die genau molekulare Menge (1, 2, 4) Dinitrochlorbenzol (= 2,5 g auf 2 g angewandtes Merkaptan), so tritt bereits in der Kälte die Reaktion ein, welche nach kurzem Erwärmen beendet ist. Das Produkt fällt zusammen mit Kochsalz aus, weshalb man die Lösung stark mit Wasser verdünnt. Die entstandene Verbindung ist in Alkohol nahezu unlöslich, in Mineralsäuren leicht löslich. Aus Eisessig kann das Derivat leicht in gelben Nadeln kristallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 230°.

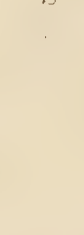
Analyse:

($C_{15}H_9O_4N_3S$ = 327).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2294 g | v = 26,0 ccm.<br>t = 14°. b = 744 mm. |
| 0,1816 g | 0,1303 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N : 12,84% | 12,98% |
| S : 9,78% | 9,85%. |

**Kondensation von Chinolinmerkaptan mit ω-Brom-o-toluchinolin.**





Äquimolekulare Mengen des Natriummerkaptids und des von Steuer[1] dargestellten ω-Brom-o-toluchinolins (1,4 g auf 1 g Merkaptan) reagieren miteinander, ohne dass ein Erwärmen nötig ist, unter gleichzeitiger Abscheidung des Kondensationsprodukts und Bromnatrium. Durch Zusatz von viel Wasser wird das Bromnatrium gelöst, darauf das Derivat abfiltriert und aus Alkohol in gelb glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 160° kristallisiert erhalten.

[1] Freiburger Dissertationen 1907/08

Analyse:

($C_{19}H_{14}N_2S = 302.$)

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2052 g | v = 17,6 ccm.<br>t = 25°. b = 744 mm. |
| 0,2571 g | 0,1958 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N : 9,27% | 9,31% |
| S : 10,59% | 10,46%. |

**Ana-Rhodanchinolin.**

Zur Darstellung des Rhodanids wird das Merkaptan in absolut wasser- und acetonfreiem Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natrium, ebenfalls in Methylalkohol gelöst, in Natriummerkaptid übergeführt. Darauf wird in der Kälte eine methylalkoholische Lösung der entsprechenden Menge Jodcyan langsam zugefügt. (1,9 g Jodcyan auf 2 g Merkaptan). Die Verwendung von acetonfreiem Methylalkohol ist

bei dieser Reaktion nötig, weil bei Anwesenheit von Spuren von Aceton als Nebenreaktion Jodoform entsteht, das schwer zu entfernen ist.

Ausserdem ist bei der Herstellung dieser Verbindung noch mehr wie bei den früher beschriebenen auf die Anwendung genau molekularer Mengen der Ausgangsstoffe zu achten. So macht sich hier bei geringem Überschuss von Natriummethylalkoholat durch dessen Wirkung eine dunkelbraune Ausscheidung von Jod und Entwicklung von Blausäure bemerkbar, wodurch die Bildung des Rhodanids verhindert wird.

Die Lösung von Merkaptid und Jodcyan lässt man bei Zimmertemperatur 1—2 Stunden stehen, wobei Reaktion eintritt, indem sich die gelbe Lösung allmählich hellbraun färbt. Lässt man die Reaktion in der Wärme vor sich gehen, so wird die Ausbeute wesentlich verschlechtert, da beim Kochen mit Wasser, noch leichter mit Alkalien, eine Spaltung des Rhodanids eintritt. Die braune, methylalkoholische Lösung wird langsam in ziemlich viel Eiswasser eingetragen, wodurch nach kurzer Zeit schon ein voluminöser, grauer Niederschlag entsteht, der bei längerem Stehenlassen in einer Kältemischung merklich zunimmt. Das Reaktionsprodukt, das sich in langen filzigen Nadeln abgeschieden hat, wird zur Reinigung von jodhaltigen Verunreinigungen, von denen es durch Umkristallisieren aus Alkohol nur sehr schwer zu trennen ist, in verdünnter Salzsäure aufgelöst, mit Sodalösung ausgefällt und mit Wasser nachgewaschen. Aus absolutem Alkohol, dem man bis zur Opalescenz Wasser zufügt, konnte das Rhodanid in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 80° kristallisiert erhalten werden.

Analyse:

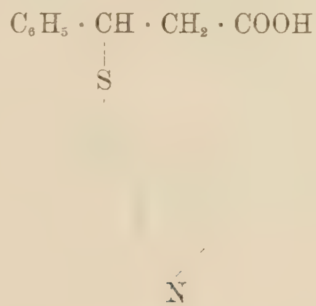
($C_{11}H_{14}N_2S = 186$.)

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,1286 g | v = 17,2 ccm. t = 21°. b = 746 mm. |
| 0,2291 g | 0,2900 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N : 15,05 % | 14,87 % |
| S : 17,20 % | 17,38 %. |

**Anlagerung von Chinolinmerkaptan an eine Doppelbindung.**

Anlagerung an Zimtsäure.



Analog wie Phenylmerkaptan verhält sich das Chinolinmerkaptan gegen Zimtsäure, indem durch Anlagerung von 1 Molekül Merkaptan die Doppelbindung aufgehoben wird, wobei das Wasserstoffatom an das α-, der negative Merkaptanrest an das β-Kohlenstoffatom der Doppelbindung wandert.

Es war Posner[1] gelungen, die β-Stellung des Merkaptanrestes bei der Anlagerung von Thiophenol an Zimtsäure dadurch zu beweisen, dass er durch

[1] B. B. 40. 4791.

Addition von 1 Molekül Thio-p-Kresol an Zimtsäure und darauf folgende Oxydation zu derselben (β)-p-Tolylsulfonhydrozimtsäure gelangte, die schon vorher Kohler und Reimer[1] durch Einwirkung von p-toluolsulfinsaurem Natrium auf β-Bromhydrozimtsäuremethylester und Verseifen des entstandenen p-Tolylsulfonhydrozimtsäureesters erhalten hatten.

Zur Darstellung der Thiochinolylhydrozimtsäure wurde 1 g Chinolinmerkaptan mit 1 g Zimtsäure in etwa 10 ccm Eisessig, der zuvor mit gasförmiger Salzsäure gesättigt wurde, in der Kälte gelöst und das Gemisch im Bombenrohr 9 Stunden auf 100°—110° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemenge in kaltes Wasser gegossen, wobei sich geringe Mengen nicht umgesetzter Zimtsäure abscheiden. Nach längerem Stehen, besser und einfacher aber beim teilweisen Neutralisieren mit Sodalösung fällt das Reaktionsprodukt in glänzenden Blättchen aus. Das Derivat wird aus verdünntem Alkohol oder auch aus Eisessig umkristallisiert und schmilzt bei 178°.

Seiner Konstitution als Säure und Base entsprechend zeigt der Körper basische wie saure Eigenschaften.

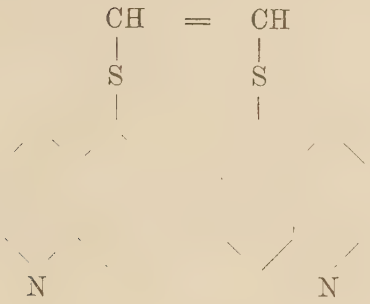
Analyse:

($C_{13}H_{15}O_2NS$ = 309.)

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,1434 g | v = 6,1 ccm. t = 21°. b = 742 mm. |
| 0,2228 g | 0,1697 g $BaSO_4$. |
| **Berechnet:** | **Gefunden:** |
| N: 4,53% | 4,70% |
| S: 10,36% | 10,46%. |

[1] Chem. Zentralblatt 1904. I, 876.

**Kondensation von Chinolinmerkaptan mit Dichloräthylen.**



Lässt man auf 2 Moleküle Merkaptannatrium 1 Molekül Dichloräthylen im Bombenrohr einwirken, so tritt unter Chlornatriumabscheidung Reaktion ein.

2 g Merkaptan werden mit der berechneten Menge Natrium, das in absolutem Alkohol gelöst wurde, in Natriummerkaptid übergeführt und mit 0,4 g Dichloräthylen im Bombenrohr während 5 Stunden auf 100° erhitzt. Es scheidet sich dabei reichlich Kochsalz ab. Das Reaktionsgemisch wird heiss filtriert; bereits beim Erkalten kristallisiert eine Verbindung aus, die noch in grösserer Menge durch Eingiessen des Filtrats in Eiswasser und längeres Stehen gewonnen werden kann. Das Derivat wird aus Alkohol umkristallisiert und so in weißglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 125° erhalten.

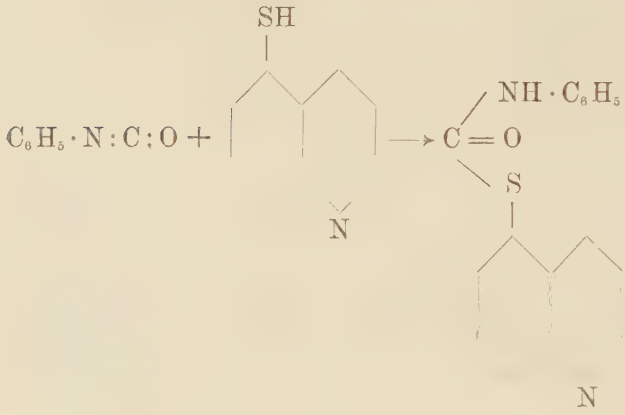
Analyse:

($C_{20}H_{14}N_2S_2 = 346$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,0917 g | v = 6,65 ccm. |
| | t = 18°. b = 750 mm. |
| 0,2772 g | 0,3705 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N : 8,09 % | 8,22 % |
| S : 18,50 % | 18,35 % |

**Kondensation von Chinolinmerkaptan mit Phenylisocyanat.**




Isocyanate vereinigen sich im allgemeinen mit Alkoholen zu Urethanen, indem das Wasserstoffatom des Alkohols an den Stickstoff tritt, die Bindung zwischen diesem und Kohlenstoff in eine einfache übergeht, und die freie Valenz am Kohlenstoff durch den negativen Alkoholrest abgesättigt wird. Analog wie die Alkohole verhalten sich die Thioalkohole: die Merkaptane. Sie bilden mit Isocyanaten Thiourethane.

1 g Merkaptan wurde in absolut trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der berechneten Menge Phenylisocyanat tropfenweise versetzt. Nach einigem Umschütteln scheidet sich ein kristallines Produkt ab, das aus Alkohol umkristallisiert in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 172/173 ° erhalten wurde. Durch Alkalien, in geringen Mengen

auch schon durch Kochen mit Wasser, wird das Thiourethan aufgespalten und Merkaptan wird zurückgebildet, was durch Oxydation des Merkaptans mit Ferricyankalium zum Disulfid bewiesen wurde.

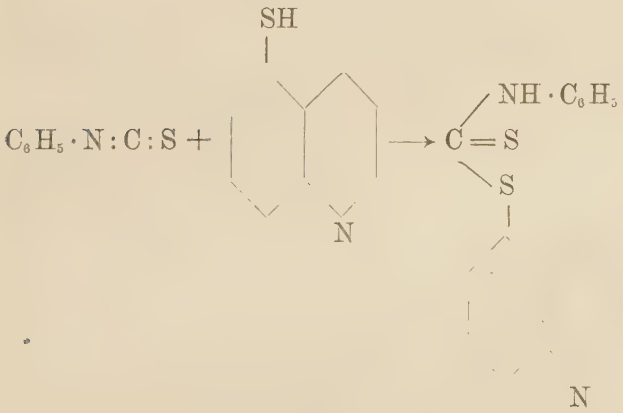
Analyse:

($C_{16}H_{12}ON_2S = 280$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,1412 g | v = 12,6 ccm. t = 17°. b = 750 mm. |
| 0,1133 g | 0,0931 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N : 10,00% | 10,17% |
| S : 11,42% | 11,28% |

**Kondensation von Chinolinmerkaptan mit Phenylsenföl.**




Wie mit Phenylisocyanat kann Chinolin-ana-merkaptan auch mit Phenylisothiocyanat in Reaktion

gebracht werden und es entsteht ein Chinolylester der Dithiocarbaminsäure.

1 g Merkaptan wurde in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der aequivalenten Menge Phenylsenföl am Rückflusskühler 8 Stunden erhitzt. Bei längerem Stehen der Lösung, noch besser nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Schwefelkohlenstoffs wird das Derivat in groben, gelben Kristallen erhalten. In Chloroform und Aceton ist die Verbindung leicht, in Äther schwerer löslich. Mit Wasser zerfällt das Urethan leicht in Senföl und Merkaptan, das durch Disulfidreaktion nachgewiesen wurde. Es gelingt sehr schwer, die letzten anhaftenden Spuren von Phenylsenföl zu entfernen, am besten war dies möglich durch Umkristallisieren aus Chloroform, worauf die fein pulverisierte Substanz zur Entfernung der Verunreinigung mit wasserfreiem Ligroin ausgewaschen wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 116/117 °.

Analyse:

($C_{16}H_{12}N_2S_2 = 296$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,1325 g | v = 11,25 ccm. |
| | t = 14 °. b = 746 mm. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 9,46 % | 9,75 %. |

II.

**o-Oxychinolin-a-merkaptan.**

Nachdem im Vorhergehenden die Reaktionsfähigkeit des Chinolin-ana-merkaptans durch eine Anzahl

Derivate untersucht worden war, war es von Interesse, Darstellung und Eigenschaften eines hydroxylsubstituierten Merkaptans kennen zu lernen. Dabei stellten sich jedoch unerwartete Schwierigkeiten ein, indem der Säurecharakter des Chinolin-ana-merkaptans, das aus seiner alkalischen Lösung schon durch Kohlensäure ausgefällt wurde, durch Eintritt einer Hydroxylgruppe in para-Stellung so stark erhöht wurde, dass mit Kohlensäure eine Abscheidung nicht mehr bewirkt werden konnte. Nur durch Neutralisation mit Essigsäure und nachheriges Ausäthern konnte das Merkaptan in geringer Menge in öliger, nicht analysenreiner Form erhalten werden.

Zur Darstellung des hydroxylsubstituierten Merkaptans ging ich vom o-Oxychinolin aus, das in der Kälte zur o-Oxychinolin-ana-sulfosäure[1] leicht sulfoniert wird. Zu diesem Zwecke wird 1 Teil o-Oxychinolin in 6—8 Teile durch eine Kältemischung abgekühlte rauchende Schwefelsäure mit 30 % Anhydridgehalt nach und nach eingetragen. Nach eintägigem Stehenlassen ist die Reaktion beendigt und die einheitliche Sulfosäure wird durch Eingiessen in kaltes Wasser in feinen Nadeln abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure wird die in Wasser leicht lösliche Säure gereinigt und in farblosen Nadeln mit 1 Molekül Kristallwasser erhalten. Um von der Sulfosäure zum Merkaptan zu gelangen, wurde im wesentlichen derselbe Weg eingeschlagen wie beim Chinolinanamerkaptan. Da die getrocknete Sulfosäure mit Phosphorpentachlorid so gut wie gar nicht reagierte, wurde auch hier mit Natronlauge das Natriumsalz der Säure dargestellt, das mit 2 Molekülen Wasser kristallisiert und vor Behandlung mit Pentachlorid erst bei 130° getrocknet wurde. Im allgemeinen

[1] Journal f. prakt. Chemie 41, 33.

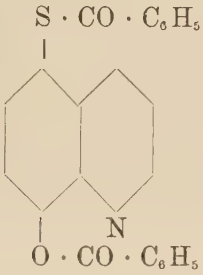
wurden zur Darstellung des Sulfochlorids jeweils 20 g Natriumsalz angewandt, die mit gleichmolekularen Mengen Pentachlorid gut verrieben und unter Durchleiten eines trockenen Kohlensäurestromes im Ölbad auf 120—140° erhitzt wurden. Meistens war die Reaktion schon nach einer Stunde beendet. Zum Schlusse wurde die Temperatur noch etwas gesteigert, um die letzten Reste Phosphoroxychlorid überzudestillieren. Nach dem Erkalten und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eiswasser zur Lösung von phosphorhaltigen Verunreinigungen wird das Sulfochlorid in konzentrierter Salzsäure gelöst und langsam in Zinnchlorürlösung gegossen, wobei sich besonders nach längerem Stehenlassen das gelbrot gefärbte Zinndoppelsalz in sehr guter Ausbeute abscheidet. Es wird mit konzentrierter Natronlauge verrieben und durch Eingiessen in heisses Wasser ganz in Lösung gebracht. Unter Eiskühlung wird darauf die gelbrot gefärbte Lösung tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt; durch Schütteln wird nach kurzer Zeit die Lösung entfärbt und das Benzoylprodukt ausgefällt. Als Chinolinderivat ist es in Säuren löslich. In Alkohol und Eisessig löst es sich leicht, aus letzterem wird es durch öfteres Umkristallisieren rein erhalten. Der Dibenzoyläther kristallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

Durch Analyse wurde gefunden, dass 2 Benzoylreste in das Molekül eingetreten waren, demnach die Ortho-Stellung beim Behandeln mit Pentachlorid nicht durch Chlor ersetzt worden war, wie es nach den Angaben von Claus[1] hätte erwartet werden sollen. Auch bei Anwendung der freien Sulfosäure sowie durch Steigern der Temperatur und Verwenden grösserer Mengen von Pentachlorid bei der Sulfochloriddarstellung

[1] Journal f. prakt. Chemie 41, 39.

gelang es nicht, zu einem chlorsubstituierten Mono-Benzoyläther zu kommen. Vielmehr entstand regelmässig, wenn auch in schlechter Ausbeute, in letzteren Fällen der Dibenzoyläther, in dem nach der Kalkmethode kein Chlor nachzuweisen war.

**Dibenzoyläther des o-Oxy-chinolin-ana-merkaptans.**



Analyse:

($C_{23}H_{15}O_3NS = 385$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2708 g | 0,7124 g $CO_2$. |
| | 0,1020 g $H_2O$. |
| 0,1134 g | v = 3,9 ccm. t = 18° |
| | b = 746 mm. |
| 0,1465 g | 0,0906 g $BaSO_4$. |

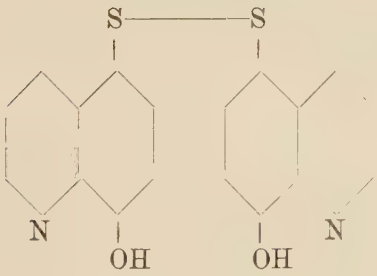
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C : 71,69 % | 71,75 % |
| H : 3,89 % | 4,21 % |
| N : 3,64 % | 3,87 % |
| S : 8,31 % | 8,49 % |

**Das Merkaptan.**

Dieses Dibenzoylprodukt konnte nicht so leicht in Merkaptan und Benzoesäure aufgespalten werden, wie dies bei dem früher beschriebenen Benzoyläther möglich war. Mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler mit Salzsäure oder Schwefelsäure wirkte überhaupt nicht auf das Benzoylprodukt ein, auch durch Erhitzen im Druckrohr mit Salzsäure trat trotz verschiedener Versuche nur geringe Abscheidung von Benzoesäure auf. Erst durch alkoholisches Kali konnte eine zwar auch noch nicht vollkommene Spaltung erreicht werden. Am günstigsten erwiesen sich folgende Mengenverhältnisse: 6 g Benzoylprodukt wurden mit 10 ccm 1 : 1 Kalilauge, 10 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol im Bombenrohr 8 Stunden auf 110—120° erhitzt. Man erhält dabei ein dunkelrot gefärbtes Reaktionsgemisch, das man nach Auflösen in wenig Wasser unter Eiskühlung mit Salzsäure schwach ansäuert, wodurch Benzoesäure ausgefällt wird. Nachdem man wieder schwach alkalisch gemacht und etwaige durch Luftoxydation entstandene Verunreinigungen abfiltriert hat, neutralisiert man mit verdünnter Essigsäure, wobei die Flüssigkeit tief dunkelrot gefärbt wird und sich einige blaurote Oeltröpfchen des Merkaptans in der Lösung ausscheiden.

Die Löslichkeit des Merkaptans in Wasser ist jedoch so gross, dass die Abscheidung immer nur auf ganz geringe Mengen beschränkt bleibt. Das Merkaptan wird aus der wässerigen Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit frisch geschmolzenem Natriumacetat getrocknet. Der Äther wird darauf im Kohlensäurestrom auf dem Dampfbad abdestilliert und das Merkaptan als rotes Oel, das von einigen Kristallen durchsetzt ist, erhalten. In Wasser, Alkohol, Äther und Aceton ist es sehr leicht löslich. Es war nicht möglich, das Merkaptan von geringen harzigen Verunreinigungen zu befreien; zur Analyse konnte es darum selbst nicht verwendet werden. Dagegen konnte aus ihm durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Schütteln mit einigen Tropfen Benzoylchlorid das oben beschriebene Dibenzoylprodukt zurückgewonnen werden. An der Luft und noch leichter in alkalischer Lösung geht es sehr schnell in Disulfid über.

**Disulfid.**




Aus der gelb gefärbten alkalischen Lösung des Merkaptans wird durch Oxydation mit Ferricyankalium das Disulfid gebildet, das in der alkalischen Flüssigkeit infolge des sauren Charakters der noch vorhandenen Hydroxylgruppen gelöst bleibt und erst

durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Neutralisation ausgefällt wird. Infolge seines basischen und sauren Charakters ist es in Säuren und Alkalien löslich. Durch öfteres Umkristallisieren aus Alkohol wird es analysenrein in gelben Blättchen vom Schmelpunkt 162° erhalten.

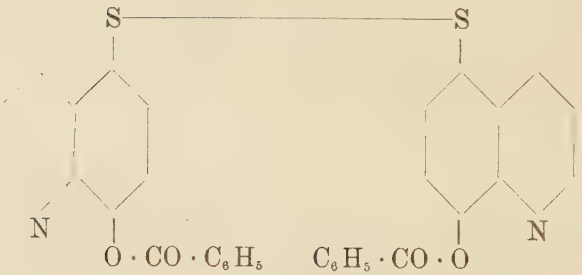
Analyse:

($C_{18}H_{12}O_2N_2S_2 = 352$.)

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2490 g | v = 17,3 ccm. t = 16°. b = 744 mm. |
| 0,2177 g | 0,2852 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 7,95% | 7,89% |
| S: 18,18% | 17,99% |

**Dibenzoyldisulfid.**




Zum Beweise, dass das Disulfid noch 2 reaktionsfähige Hydroxylgruppen besizt, wurde die alkalische Lösung des reinen Disulfids mit Benzoylchlorid versetzt, wobei nach kurzem Schütteln unter Eiskühlung das Dibenzoylprodukt des Disulfids ausfällt.

Anfangs anhaftende Spuren von Benzoylchlorid werden durch kurzes Stehenlassen in der alkalischen Lösung beseitigt. Das Dibenzoylprodukt kann durch verdünnte Salzsäure ziemlich leicht in Disulfid und Benzoesäure gespalten werden. Es ist löslich in Eisessig und Alkohol; aus letzterem wurde es in Nadeln kristallisiert erhalten. Schmelzpunkt 240—242°.

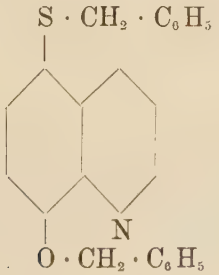
Analyse:

($C_{32}H_{20}O_4N_2S_2 = 560$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,2135 g | v = 9,7 ccm. t = 17°. b = 746 mm. |
| 0,2047 g | 0,1694 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 5,00% | 5,14% |
| S: 11,42% | 11,36%. |

**Benzyläther des o-Oxychinolin-ana-merkaptans.**




1 g o-Oxychinolinanamerkaptan in dem öligen, oben beschriebenen Zustand wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der bimolekularen Menge Natrium, das ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst war, in

Natriummerkaptid übergeführt, wobei ein intensiver Farbenumschlag von rot in gelb eintritt. Durch kurzes Schütteln mit der berechneten Menge Benzylchlorid scheidet sich reichlich Kochsalz ab, nach dessen Abfiltrieren und Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser ein voluminöser, kristalliner Niederschlag des Benzylderivates entsteht. Der Stoff ist löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird er in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 86° erhalten.

Analyse:

($C_{23}H_{19}ONS = 357$).

| Angewandte Substanz: | Gefunden: |
|---|---|
| 0,1947 g | v = 6,8 ccm. t = 14°. b = 750 mm. |
| 0,2381 g | 0,1546 g $BaSO_4$. |

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N : 3,92 % | 4,03 % |
| S : 8,96 % | 8,92 %. |

---

Die angestellten Untersuchungen beschäftigten sich mit der Darstellung des Chinolinanamerkaptans und des o-Oxychinolin-ana-merkaptans. Das Chinolinanamerkaptan ist ähnlich dem o- und p-Merkaptan; es wird wasserhaltig in tiefroten Kristallen erhalten, die in wasserfreiem Zustande in eine braun gefärbte Modifikation übergehen, ähnlich dem o-Merkaptan, welches ebenfalls in roten Kristallen erhalten wird, in wasserfreiem Zustand jedoch ein violettes Öl darstellt.

Das o-Oxychinolin-anamerkaptan, das bei seiner Entstehung einen violetten Farbton hatte, ging nach kurzer Zeit in ein rotes Öl über. Es konnte das hydroxylsubstituierte Merkaptan nie rein erhalten werden, da sich seiner Ausfällung durch Kohlensäure Schwierigkeiten entgegenstellten. Es hat sich nämlich gezeigt, dass durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in den Benzolkern des Chinolinmerkaptans der Säurecharakter sehr stark zunimmt, wie es analog bei substituierten Phenolen schon lange bekannt ist.

## Übersicht der dargestellten Verbindungen.

| Verbindung | Schmelzpunkt |
|---|---|
| $C_9H_6NSO_2 \cdot Cl$ | 320° zers. |
| $C_9H_6NSO_2 \cdot NH_2$ | 173°. |
| Zinndoppelsalz des ana — $C_9H_6NSH$ | |
| $C_9H_6NS \cdot CO \cdot C_6H_5$ | 85°. |
| $C_9H_6NS \cdot CO \cdot C_6H_5, Cl$ | 198—200°. |
| ana — $C_9H_6NSH$ | 88—89°. |
| $C_9H_6NS — SNC_9H_6$ | 124°. |
| $C_9H_6NS \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ | 95°. |
| $C_9H_6NSO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ | 120—121°. |
| $C_9H_6NS \cdot CH_2 \cdot COOH$ | 258°. |
| $C_9H_6NS \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ | 230°. |
| $C_9H_6NS \cdot CH_2NC_9H_6$ | 160°. |
| $C_9H_6NS \cdot CN$ | 80°. |
| $C_6H_5 \cdot CH \cdot SNC_9H_6 \cdot CH_2 \cdot COOH$ | 178°. |
| $C_9H_6NS \cdot CH : CH \cdot SNC_9H_6$ | 125°. |
| $C_9H_6NS \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ | 172—173°. |
| $C_9H_6NS \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ | 116—117°. |
| Zinndoppelsalz des $C_9H_5N$ — o — OH — ana — SH | |
| $C_9H_5N \cdot o — O \cdot CO \cdot C_6H_5$ — ana — $S \cdot CO \cdot C_6H_5$ | 168°. |
| $C_9H_5N \cdot o$ — OH — ana — SH | |
| $C_9H_5N \cdot OH \cdot S — S \cdot OH \cdot NC_9H_5$ | 162°. |
| $C_9H_5N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot S — S \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot NC_9H_5$ | 240—242°. |
| $C_9H_5N \cdot o — O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ — ana — $S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5NC_9H_5$ | 86°. |

Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium (Abteilung der philosophischen Fakultät) zu Freiburg i./Br. ausgeführt.

Herrn Professor Dr. A. Edinger, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und der mich jederzeit freundlichst mit Rat und Hilfe unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus. Zugleich sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. L. Gattermann, für die gütige Förderung meiner Arbeit und das stets bewiesene Wohlwollen bestens zu danken.